

Estudo comparativo de perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co,Mn})\text{O}_3$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos para utilização em catálise de combustão

(Comparative study of $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co,Mn})\text{O}_3$ perovskites obtained by the polymeric precursor method for use in combustion catalysis)

A. K. O. Paiva, J. J. S. Batista, J. B. M. Wanderley, F. M. M. Borges, D. M. A. Melo

¹Escola de Ciências e Tecnologia, ²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, RN, Brasil 59078-970

kareninapaiva@outlook.com, jonathan.jalles@outlook.com, brun0_bmw@hotmail.com, filipedborges@gmail.com, daraujomelo@gmail.com

Resumo

Materiais com estrutura perovskita são catalisadores em potencial para reduzir as emissões de componentes poluentes no meio ambiente. Na síntese das perovskitas, vários métodos têm sido propostos. Neste trabalho, os sistemas manganato de lantânio e cobaltato de lantânio com substituição parcial de cálcio ($\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, respectivamente), foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Os pós obtidos após 4 h a 300 °C foram calcinados a 700 e 900 °C por 4 h, e caracterizados pelas técnicas de análise termogravimétrica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Comparando os difratogramas das composições de manganato e cobaltato de lantânio, à medida que a temperatura aumenta ocorre um aumento da cristalinidade, mais evidenciada no manganato. As curvas de análise termogravimétrica apresentaram estabilidades térmicas semelhantes, com maior perda de massa para o material com cobalto. As perovskitas obtidas foram monofásicas e apresentaram boa porosidade, o que torna estes pós potenciais catalisadores para reações de combustão.

Palavras-chave: método Pechini, perovskita, síntese, caracterização.

Abstract

Materials with the perovskite structure are potential catalysts to reduce emissions of pollutant components into the environment. In the synthesis of perovskites several methods have been proposed. In this work, lanthanum manganate compositions and lanthanum cobaltate with partial substitution of calcium ($\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$, respectively), were synthesized by the polymeric precursor method. The powders obtained after 4 h at 300 °C were calcined at 700 and 900 °C for 4 h, and characterized by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Comparing the X-ray diffraction patterns of the manganate and lanthanum cobaltate, as the temperature increases there is an increase in crystallinity, even more evident in manganate. TG curves showed similar thermal stabilities, with larger weight loss for the cobaltate. The perovskites obtained were single phase, and had good porosity, making potential catalysts appropriate properties for application in combustion reactions.

Keywords: Pechini method, perovskite, synthesis, characterization

INTRODUÇÃO

Óxidos tipo perovskita têm a fórmula geral $\text{ABO}_{3\pm\delta}$, onde A é um cátion grande, tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras; B um cátion menor, como um metal de transição. As perovskitas mais comuns apresentam no sítio A um cátion de um elemento de terra rara, com estado de oxidação +3, e no sítio B um metal de transição no mesmo estado de valência. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo a estrutura ideal do tipo cúbica. Entretanto, aparecem frequentemente com geometria distorcida, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas [1]. É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da

perovskita [2]. Muita atenção tem sido dada às perovskitas à base de lantânio (LaBO_3), B = Co ou Mn, devido à sua alta atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos. Estudos em relação à substituição parcial do lantânio pelo cálcio no sítio Amostram que não ocorre alteração da estrutura da perovskita e ainda há a estabilização do cátion B do sítio octaédrico com valência +3, melhorando assim, a propriedade catalítica do sistema [3, 4].

Muitos métodos são propostos para a síntese de óxidos com estrutura perovskita, tais como o método Pechini, sol-gel, co-precipitação, decomposição de nitratos, síntese hidrotermal, combustão, gelatina, entre outros [5-8], sendo o mais conhecido o método Pechini [9].

Neste trabalho foram sintetizadas perovskitas do

tipo $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_3$ pelo método dos precursores poliméricos, visando avaliar a viabilidade do método de síntese nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do material para posterior aplicação catalítica [10], sendo realizado um estudo comparativo dos sistemas para aplicação na catálise em reações de combustão.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das perovskitas $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ foram realizadas a partir dos seguintes nitratos metálicos: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 97%) e do seguinte cloreto: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98%). Para preparação da resina polimérica dissolveu-se primeiramente o nitrato de manganês tetrahidratado em solução de ácido cítrico anidro (Vetec 99,5%) até total solubilização. Para o sistema de cobalto dissolveu-se o nitrato de cobalto hexahidratado. Estes citratos foram preparados sob agitação a 60-70 °C por 1 h. Em seguida adicionou-se à solução de citrato de manganês o cloreto de lantânio heptahidratado, sendo homogeneizados a 90 °C. Para dopagem, o nitrato de cálcio tetrahidratado foi adicionado à solução, na mesma temperatura. Após total dissolução adicionou-se etilenoglicol anidro (Vetec 99,5%) na proporção 40:60 (ácido cítrico:etilenoglicol), deixando a solução resultante sob agitação por 2 h a 90 °C para evaporação de água e formação da resina polimérica. Procedimento semelhante foi feito para a solução de citrato de cobalto. As resinas formadas foram calcinadas a 300 °C/4 h com taxa de aquecimento 5 °C/min para formação do pó precursor. Os pós obtidos foram submetidos a análise termogravimétrica (Shimadzu TGA50) nas condições de intervalo de temperatura entre 30 e 900 °C taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ e sob atmosfera inerte de nitrogênio. Realizou-se a calcinação dos pós a 700 e 900 °C por 4 h visando obtenção da fase perovskita. As caracterizações estruturais foram realizadas por difração de raios X (Shimadzu XRD-6000) e morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (XL30 ESEM).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva termogravimétrica do pó precursor $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcinado a 300 °C/4 h, mostrada na Fig. 1 relata uma perda de massa de ~ 22,5%, enquanto que no sistema $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$, na Fig. 2, a perda foi de ~34,3%. A estabilidade térmica foi observada em ~ 800 °C para os dois sistemas. A decomposição das perovskitas ocorre em 4 estágios para o pó com cobalto e cinco para o pó com manganês, sendo que os dois primeiros correspondem à desidratação e os demais são referentes à degradação da matéria orgânica remanescente.

As relações entre faixa de temperatura na qual houve perda de massa, porcentagem de massa perdida e a descrição do evento ocorrido são mostradas nas Tabelas I e II, para $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$, respectivamente.

Os difratogramas de raios X dos pós calcinados a

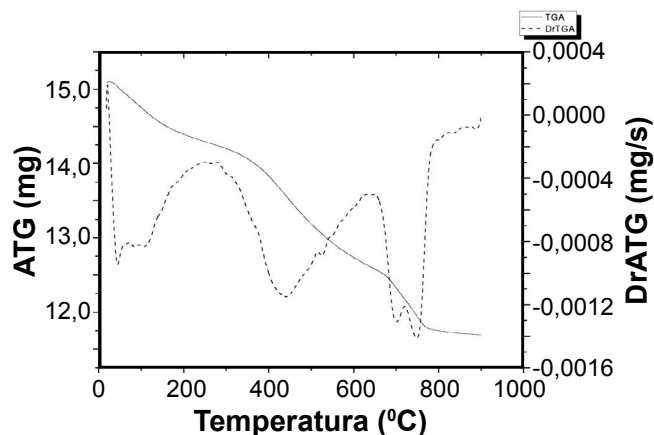


Figura 1: Curva termogravimétrica do pó precursor $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcinado a 300 °C em atmosfera de nitrogênio.

[Figure 1: TG curve of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ precursor calcined at 300 °C in nitrogen atmosphere.]

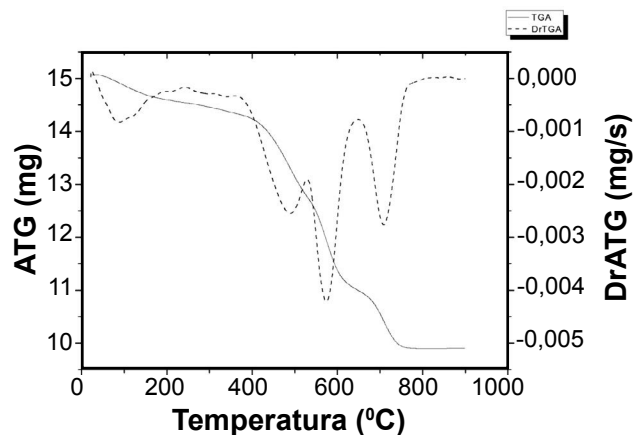


Figura 2: Curva termogravimétrica do pó precursor $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ calcinado a 300 °C em atmosfera de nitrogênio.

[Figure 2: TG curve of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ precursor calcined at 300 °C in nitrogen atmosphere.]

700 °C/4 h e 900 °C/4 h são mostrados na Fig. 3. As fases cristalinas foram identificadas usando o programa X'Pert High Score(Philips) e os arquivos JCPDS da base de dados do ICDD. De acordo com a análise de fases, os pós foram monofásicos nas temperaturas de calcinação e apresentaram boa cristalinidade, sendo esta mais intensa para o $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$. Os picos nos difratogramas foram bastante intensos revelando um aumento de cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação para os dois sistemas.

De acordo com as imagens da microscopia eletrônica de varredura, Figs. 4a, 4b, 5a e 5b, verifica-se que os pós obtidos são bastante porosos. Observa-se também que os pós são formados por partículas muito cristalinas. Justifica-se a grande porosidade com base na evolução dos gases formados com a decomposição da matéria orgânica durante a etapa de calcinação. Ocorreu também a formação de aglomerados, Figs. 4a e 4b.

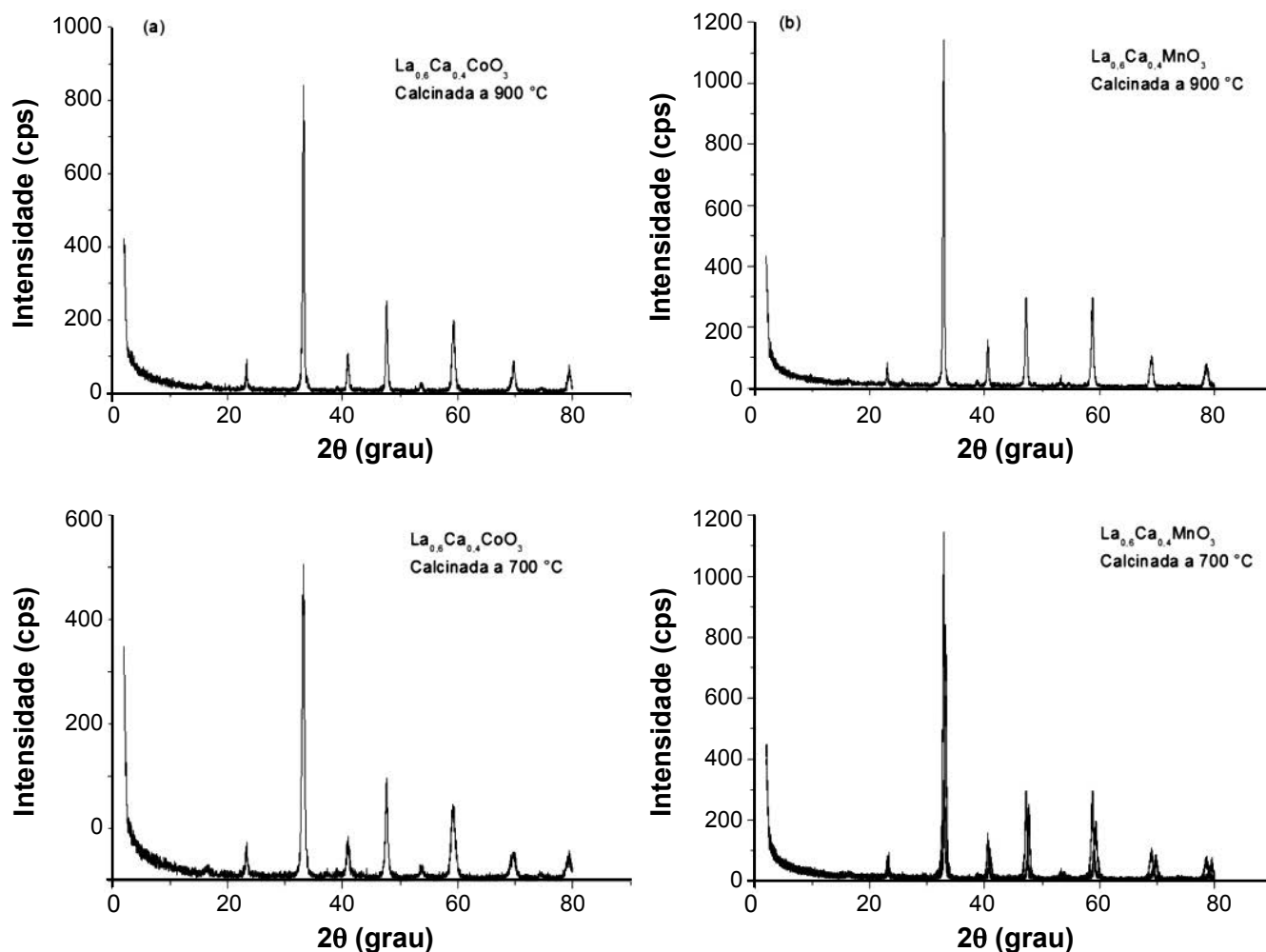


Figura 3: Difratomogramas de raios X em função da temperatura de calcinação dos pós a 900 °C e 700 °C: (a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ (b) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$.
 [Figure 3: X-ray diffraction patterns as a function of the calcination temperature of the powder at 900 °C and 700 °C: (a) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ (b) $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$.]

Tabela I - Dados da curva TG de $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$.
 [Table I - TG data of $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$.]

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Descrição
26-343	6,82	Desidratação
343-646	9,95	Perda de
646-715	57,5	matéria
715-886		orgânica

Tabela II - Dados da curva TG de $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$.
 [Table II - TG data of $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$.]

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Descrição
26-354	4,87	Desidratação
354-517	10,4	Perda de
517-637	11,7	matéria
637-894	7,26	orgânica

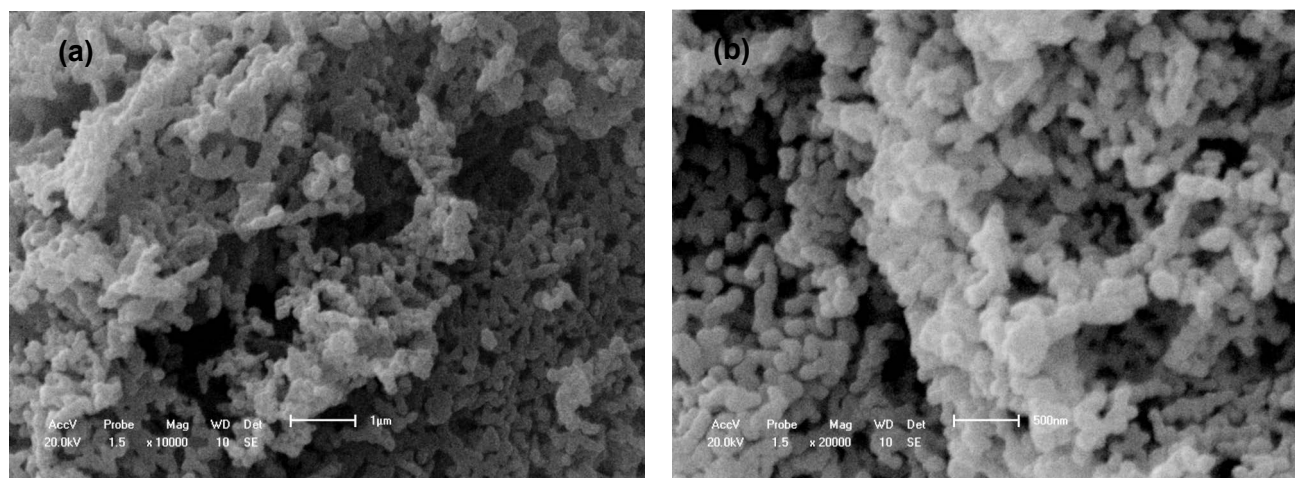


Figura 4: Micrografias obtidas por MEV da composição $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ calcinada a 700 °C (a) e 900 °C (b).
 [Figure 4: SEM micrographs of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ calcined at 700 °C (a) and 900 °C (b).]

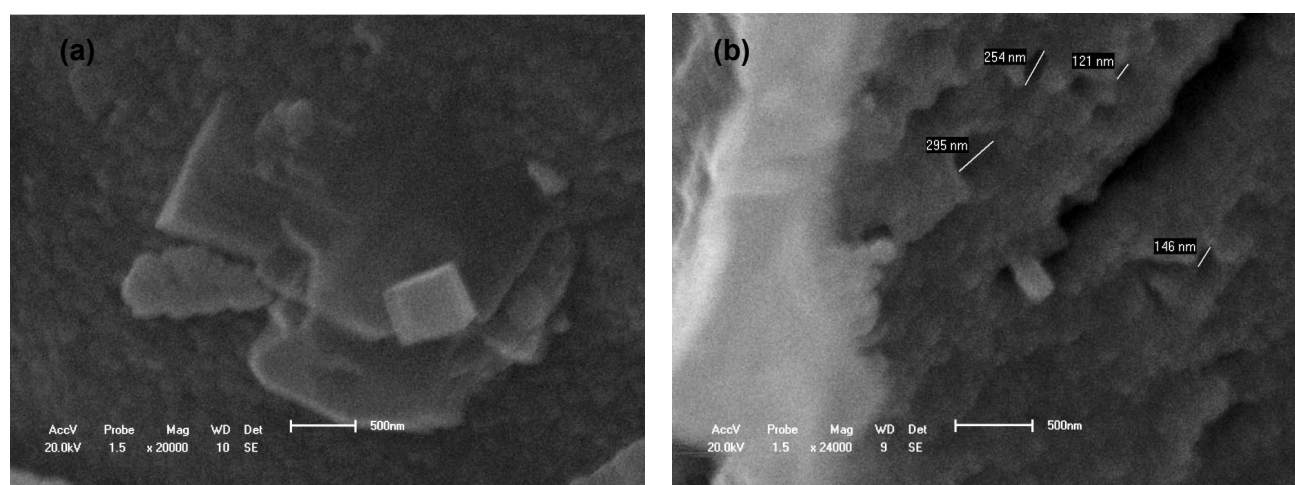


Figura 5: Micrografias obtidas por MEV da composição $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcinado a 700 °C (a) e 900 °C (b).
 [Figure 5: SEM micrographs of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ calcined at 700 °C (a) and 900 °C (b).]

CONCLUSÕES

O método de síntese dos pós cerâmicos mostrou-se viável para a obtenção da fase perovskita, considerando que foi rápido e simples, faz uso de um precursor polimérico de baixo custo e produziu resultados satisfatórios no que diz respeito às características dos pós obtidos. A formação da perovskita foi alcançada a baixas temperaturas. Fases secundárias não foram observadas nos pós sintetizados. E quanto ao aspecto morfológico, os pós foram porosos. Por fim, conclui-se que ambos os sistemas apresentaram características necessárias para aplicação em catalisadores para reações de combustão.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN (EC&T/UFRN), ao Programa de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais

(REUNI), ao Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER/RN) e ao Laboratório de Catálise e Materiais da UFRN (LCMAT-UFRN).

REFERÊNCIAS

- [1] L. G. Tejuca, J. L. Fierro, "Properties and Applications of Perovskites-Type Oxides", M. Dekker, N. York, EUA (1993).
- [2] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, Adv. Catal. **36** (1989) 237.
- [3] J. P. Ribeiro, F. M. M. Borges, P. M. Pimentel, R. M. P. B. Oliveira, D. M. A. Melo, T. C. Bicudo, Cerâmica **57**, 343 (2011) 348.
- [4] A. M. Nora, P. B. Bibiana, G. Paul, E. C. Luis, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterization, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane, J. Catalysis. Int. **231** (2005) 232.
- [5] Z. Zhang, X. E. Verykios, Appl. Catal. A **138** (1996) 109.
- [6] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, Appl. Catal. A **142**

(1996) 73.

[7] S. M. Lima, J. M. Assaf, *Quim. Nova* **30** (2007) 298.

[8] F. S. Oliveira, P. M. Pimentel, R. M. P. B. Oliveira, D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, *Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor*, *Mater. Lett.* **64** (2010) 2700.

[9] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline

earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor", US Patent 3.330.697, July 1 (1967).

[10] H. B. Narje's, D. Pierre, B. Habib, *Physicochemical and catalytic properties in methane combustion of $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 1$; $-0.04 \leq y \leq 0.24$) perovskite-type oxide*, *Appl. Catalysis A: General. Int.* **282** (2005) 173. (Rec. 07/05/2013, Ac. 15/11/2013)